

# Statistische Physik I (SS 2017): Tutorium 4

## 10. Großkanonisches Ensemble

- (a) Zeigen Sie, dass für das großkanonische Ensemble aus der Definition der Entropie  $S = -k_B \langle \ln \rho_G \rangle$  und dem großkanonischen Potential  $J = -k_B T \ln Z_G$  die allgemeine Relation

$$S = - \left( \frac{\partial J}{\partial T} \right)_{V, \mu} \quad (1)$$

folgt.

Durch direktes Ableiten der Definition von  $J$  erhält man

$$- \frac{\partial J}{\partial T} \Big|_{V, \mu} = k_B \ln Z_G + k_B T \frac{1}{Z_G} \frac{\partial}{\partial T} Z_G \quad (2)$$

und mit

$$k_B T \frac{\partial}{\partial T} e^{-\beta(H-\mu N)} = k_B T \frac{\partial \beta}{\partial T} \frac{\partial}{\partial \beta} e^{-\beta(H-\mu N)} = \frac{(H-\mu N)}{T} e^{-\beta(H-\mu N)} \quad (3)$$

und der Definition von  $Z_G$  folgt

$$- \frac{\partial J}{\partial T} \Big|_{V, \mu} = k_B \frac{1}{Z_G} \sum_N \int d\Gamma_N \underbrace{\left[ \ln Z_G + \frac{(H-\mu N)}{k_B T} \right]}_{= - \ln \rho_G} e^{-\beta(H-\mu N)} = -k_B \langle \ln \rho_G \rangle \quad (4)$$

- (b) Berechnen Sie die großkanonische Zustandssumme  $Z_G$  und daraus  $J(T, V, \mu)$  und  $N(T, V, \mu)$  für ein ideales Gas (in einem 3D Behälter mit Volumen  $V$ ) und verifizieren Sie die thermische Zustandsgleichung. Bestimmen Sie  $\mu(T, V, N)$  und skizzieren Sie  $\mu(T)$  als Funktion der Temperatur. *Hinweis:* Verwenden Sie  $\lambda_T = \sqrt{h^2/(2\pi m k_B T)}$  zur Vereinfachung der Resultate.

Verwenden Sie

$$Z_G = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_K(N), \quad Z_K(N) = \frac{1}{N!} \left( \frac{V}{\lambda_T^3} \right)^N, \quad \Rightarrow Z_G = e^{\left( \frac{zV}{\lambda_T^3} \right)}, \quad J = -k_B T \left( \frac{zV}{\lambda_T^3} \right), \quad (5)$$

mit  $z = e^{\beta\mu}$ . Weiters

$$\langle N \rangle = - \frac{\partial J}{\partial \mu} \Big|_{T, V} = \frac{-J}{k_B T} = \frac{p(T, \mu)V}{k_B T}, \quad \mu = -k_B T \log \left( \frac{V}{N \lambda_T^3} \right) \quad (6)$$

- (c) Drücken Sie die Varianz der Teilchenzahl  $(\Delta N)^2 = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2$  in einem großkanonischen Ensemble durch die 2. Ableitung von  $\ln Z_G$  aus und zeigen Sie, dass für ein ideales Gas

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}}. \quad (7)$$

Aus

$$N^2 e^{-\beta(H-\mu N)} = \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} e^{-\beta(H-\mu N)}, \quad \Rightarrow \quad \langle N^2 \rangle = (k_B T)^2 \frac{1}{Z_G} \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} Z_G \quad (8)$$

Durch Umformung der Ableitung und  $\langle N \rangle = k_B T \partial_\mu \ln Z_G$  ergibt sich

$$\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \frac{1}{\beta^2} \left[ \frac{1}{Z_G} \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} Z_G - \left( \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z_G \right)^2 \right] = \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} \ln Z_G \quad (9)$$

durch nachrechnen. Weiters

$$\frac{1}{\beta^2} \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} \ln Z_G = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \langle N \rangle = \langle N \rangle \quad (10)$$

wobei die letzte Gleichung für ideale Gase gilt.

## 11. Teilchenaustausch zwischen zwei Systemen

Betrachten Sie zwei Systeme I und II mit Teilchenzahlen  $N_I$  und  $N_{II}$ , die an ein Wärmebad mit Temperatur  $T$  gekoppelt sind. Zwischen diesen Systemen ist ein Austausch von Teilchen möglich, die Gesamtteilchenzahl  $N = N_I + N_{II}$  bleibt aber erhalten.

- (a) Die kanonischen Zustandssummen der beiden Systeme seien durch  $Z_{K,I}(N_I)$  und  $Z_{K,II}(N_{II})$  gegeben. Wie lautet die kanonische Zustandssumme  $Z_K$  des Gesamtsystems? Zeigen Sie, dass aus der Maximierung von  $Z_K$  durch Teilchenaustausch die Gleichgewichtsbedingung  $\mu_I = \mu_{II}$  folgt und die freie Energie des Gesamtsystems ein Minimum einnimmt.

Kanonische Zustandssumme bedeutet, dass eine fixe Teilchenzahl in jedem Subsystem gegeben ist. Man kann deshalb unabhängig über die Phasenraumzustände der Subsysteme integrieren:

$$Z_K = \int \underbrace{\frac{d^{N_I} q d^{N_I} p}{N_I! h^{N_I}}}_{d\Gamma_{N_I}} \underbrace{\frac{d^{N_{II}} q d^{N_{II}} p}{N_{II}! h^{N_{II}}}}_{d\Gamma_{N_{II}}} e^{-\beta(H_I + H_{II})} = \int d\Gamma_{N_I} e^{-\beta H_I} \int d\Gamma_{N_{II}} e^{-\beta H_{II}} = Z_{K,I}(N_I) Z_{K,II}(N_{II}). \quad (11)$$

Achtung: Da der Phasenraum der Subsysteme nicht überlappt (verschiedene Volumen) erscheint selbst bei identischen Teilchen kein Faktor  $1/N!$ , wie es im Fall von  $N$  Teilchen in einem einzelnen System der Fall wäre.

Damit ist  $Z_K = Z_{K,I}(N_I) Z_{K,II}(N - N_I)$  und aus der Bedingung für das Maximum folgt

$$\frac{\partial}{\partial N_I} \ln Z_K = 0, \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial \ln Z_{K,I}}{\partial N_I} = \frac{\partial \ln Z_{K,II}}{\partial N_{II}}.$$

Das bedeutet Gleichheit der chemischen Potentiale

$$\mu_I = \left( \frac{\partial F_I}{\partial N_I} \right)_T = -k_B T \frac{\partial \ln Z_{K,I}}{\partial N_I} = -k_B T \frac{\partial \ln Z_{K,II}}{\partial N_{II}} = \mu_{II}$$

- (b) Nehmen Sie nun an, dass für jedes Subsystem die großkanonische Zustandssummen  $Z_{G,I}(z_I, T, V_I)$  und  $Z_{G,II}(z_{II}, T, V_{II})$  bekannt sind, wobei  $z \equiv \exp[\mu/(k_B T)]$  die Fugazität bezeichnet. Zeigen Sie, dass im Gleichgewicht die folgende Relation

$$\frac{N_I}{N_{II}} = \frac{\left( \frac{\partial \ln Z_{G,I}}{\partial z_I} \right)_{T, V_I}}{\left( \frac{\partial \ln Z_{G,II}}{\partial z_{II}} \right)_{T, V_{II}}}$$

für das Verhältnis der Teilchenzahlen gilt.

Die Relation zwischen dem Mittelwert der Teilchenzahl  $N$  und der großkanonischen Zustandssumme  $Z_G(T, z) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_K(T, N)$  lautet

$$N = \frac{1}{Z_G} \sum_{N=0}^{\infty} N z^N Z_K(T, N) = \frac{z}{Z_G} \frac{\partial}{\partial z} Z_G = z \frac{\partial}{\partial z} \ln Z_G.$$

Wegen Gleichheit der Fugazitäten folgt daraus die gesuchte Relation.

## 12. Adsorption von Molekülen an einer Oberfläche

Eine Oberfläche besitzt  $N_0 \gg 1$  adsorbierende Zentren, welche Moleküle aus einem Gas binden. Die adsorbierten Moleküle können verschiedene Bindungszustände mit diskreten Energien  $\varepsilon_i$  einnehmen, so dass die Zustandssumme eines einzelnen gebundenen Moleküls durch  $Z_1(T) = \sum_i \exp(-\varepsilon_i/(k_B T))$  gegeben ist. Die Wechselwirkung zwischen den Zentren kann vernachlässigt werden.

- (a) Leiten Sie einen Ausdruck für die großkanonische Zustandssumme  $Z_G$  der gesamten Oberfläche her. Beachten Sie dabei, dass jedes Adsorptionszentrum nur ein Molekül aufnehmen kann. Die Adsorptionszentren sind unabhängig, deshalb gilt allgemein

$$Z_G = \left[ \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_K(N) \right]^{N_0}, \quad (12)$$

Da nicht mehr als ein Molekül pro Zentrum erlaubt ist (d.h. die Wechselwirkungsenergie zweier Moleküle am gleichen Platz ist sehr viel größer als  $k_B T$ , so dass  $Z_K(N > 1) \approx 0$ ) ergibt sich weiters

$$Z_G = [1 + z Z_1(T)]^{N_0} = \left[ 1 + \sum_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i - \mu}{k_B T}\right) \right]^{N_0}. \quad (13)$$

- (b) Berechnen Sie aus  $Z_G$  das chemische Potential  $\mu$  der Moleküle,

$$\mu = k_B T \left[ \ln\left(\frac{N}{N_0 - N}\right) - \ln Z_1(T) \right],$$

wobei  $N < N_0$  die mittlere Anzahl der adsorbierten Moleküle bezeichnet. Der Mittelwert von der Zahl der adsorbierten Moleküle ist

$$N = -\frac{\partial J}{\partial \mu} = \frac{k_B T}{Z_G} \frac{\partial Z_G}{\partial \mu} = \frac{\partial \ln Z_G}{\partial \ln z} = \frac{z Z_1 N_0}{1 + z Z_1}.$$

Wir invertieren diesen Ausdruck und finden das gesuchte Resultat.

*Anmerkung.* Diese Aufgabe kann alternativ auch mit einer rein kanonischen Beschreibung gelöst werden.

Lösung mittels kanonischer Zustandssumme.

Für eine bestimmte Zahl der adsorbierten Moleküle  $N$  ist die kanonische Zustandssumme

$$Z_K(T, N) = Z_1^N \binom{N_0}{N}.$$

Anstatt des Boltzmann-Faktors  $1/N!$ , erscheint hier der Binomialkoeffizient

$$\binom{N_0}{N} = \frac{N_0!}{N!(N_0 - N)!}.$$

Der Binomialkoeffizient gibt an, auf wie viele verschiedene Arten man  $N$  Moleküle zwischen  $N_0$  adsorbierenden Zentren verteilen kann. Dann verwenden wir die Stirling-Formel für die Fakultät einer großen Zahl und finden, dass

$$Z_K(T, N) \approx Z_1^N \sqrt{\frac{N_0}{2\pi N(N_0 - N)}} \frac{N_0^{N_0}}{N^N (N_0 - N)^{N_0 - N}}.$$

Daraus folgt die freie Energie

$$F(T, N) = -k_B T \ln Z_K \approx -k_B T [N_0 \ln N_0 - N \ln N - (N_0 - N) \ln(N_0 - N) + N \ln Z_1].$$

Das chemische Potential ist

$$\mu = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_T \approx k_B T \left[ \ln \left( \frac{N}{N_0 - N} \right) - \ln Z_1(T) \right].$$

### 13. Fluktuation der Energie im kanonischen Ensemble

Zeigen Sie, dass für ein kanonisches Ensemble der folgende Ausdruck für die Varianz der Energie

$$(\Delta E)^2 = \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = k_B T^2 C_V$$

gilt, wobei  $C_V$  die Wärmekapazität bei konstantem Volumen bezeichnet. Berechnen Sie  $(\Delta E)^2 / \langle E \rangle^2$  für ein ideales Gas.

Ähnlich wie Aufgabe 10 (c).